

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 41 28 894 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 07 F 7/18  
// D 06 M 15/65

21 Aktenzeichen: P 41 28 894.7  
22 Anmeldetag: 30. 8. 91  
43 Offenlegungstag: 4. 3. 93

DE 41 28 894 A 1

71 Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

72 Erfinder:  
Herzig, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 8221 Taching, DE;  
Bindl, Johann, Dipl.-Chem. Dr., 8263 Burghausen,  
DE; Gilch, Doris, 8330 Eggenfelden, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen

57 Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, werden durch Epoxidierung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, mit Peressigsäure, die Essigsäure und katalytische Mengen an starker Säure enthält, in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und säurebindenden Mitteln hergestellt, wobei die starke Säure vor der Epoxidierung mit Peressigsäure mit einer mindestens äquivalenten Menge einer Base gebunden wird und während der Epoxidierung 0,4 bis 0,8 val säurebindende Mittel pro Mol Gesamtsäure an Peressigsäure und Essigsäure vorliegen.

DE 41 28 894 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten.

5 Aus DE-A 28 35 940 ist ein Verfahren zur Herstellung von bicyclischen Terpen-Oxiranen durch Epoxidieren von ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffen mit Peressigsäure-Essigsäure-Mischung, die noch geringe Mengen Schwefelsäure enthält, in Gegenwart von chlorierten Kohlenwasserstoffen und 0,3 bis 0,7 Mol Alkalicarbonat oder 0,6 bis 1,4 Mol Alkalihydrogencarbonat pro Mol Säuregehalt der Peressigsäuremischung bekannt. Gemäß Beispiel 1 wird  $\alpha$ -Pinenepoxid durch Epoxidierung von  $\alpha$ -Pinen mit Peressigsäure in Gegenwart von 10 Chloroform und Soda in einer Ausbeute von 93% der Theorie erhalten.

In EP-B 55 387 (bzw. entsprechende US-A 48 82 442) ist ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden, z. B.  $\alpha$ -Pinenepoxid, durch Epoxidation der zugrundeliegenden Olefine mit starke Säuren enthaltender Peressigsäure in Gegenwart von Lösungsmitteln, z. B. Chlorkohlenwasserstoffen, beschrieben, wobei die starke Säure, z. B. Schwefelsäure, vor der Zugabe der Peressigsäure zu dem Reaktionsgemisch mit einer anorganischen Base 15 gebunden wird und das Reaktionsgemisch neben dem entsprechenden Olefin noch 0,50 bis 0,74 val Säurebindendes Mittel, z. B. Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, pro Mol Gesamtmenge an Peressigsäure und Essigsäure enthält. Gemäß Beispiel 1 wird durch die Verwendung von gepufferter Gleichgewichts-Peressigsäure und die Pufferung der Essigsäure während der Epoxidierung  $\alpha$ -Pinenepoxid in Ausbeuten von 95% der Theorie erhalten, während gemäß Vergleichsbeispiel 1, in dem nach dem Verfahren von DE-A 28 35 940 gearbeitet 20 wurde, d. h. die Essigsäure während der Epoxidierung gepuffert wurde, aber ungepufferte Gleichgewichts-Peressigsäure eingesetzt wurde,  $\alpha$ -Pinenepoxid in Ausbeuten von 71% erhalten wird.

Aus DE-AS 10 61 321 (bzw. entsprechende USA 34 55 877) ist ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, in denen Epoxygruppen oder Epoxygruppen enthaltende Reste mittels Silicium-Kohlenstoff-Bindung an das Siliciumatom gebunden sind, durch Umsetzung von Organosiliciumverbindungen, die mindestens eine durch Si-C-Bindung an das Si-Atom gebundene C=C-Gruppe im Molekül enthalten, mit Persäuren, 25 z. B. Peressigsäure, bekannt. Gemäß den Beispielen 3 bis 6 werden die Epoxidierungen mit Peressigsäure in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie Natriumacetat, durchgeführt und die entsprechenden Organo(poly)siloxane mit SiCgebundenen, Epoxygruppen enthaltenden Resten in Ausbeuten von umgerechnet 18 bis 55% der Theorie erhalten.

30 In E. P. Plueddemann et al., J. Am. Chem. Soc. 81, 2632 (1959), ist die Epoxidierung von einem Vinylsiloxan und einem Allylsilan mit Peressigsäure in Gegenwart von einem säurebindenden Mittel, wie Natriumacetat, beschrieben, wobei im ersteren Fall vergelte Partikel anfallen und im letzteren Fall kein Epoxysilan erhalten wird, da alle Allylgruppen unter dem Einfluß der Säure vom Siliciumatom abgespalten wurden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, bereitzustellen, bei dem die 35 Organosiliciumverbindungen in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, durch Epoxidierung von Organosiliciumverbindungen, die SiCgebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, mit Peressigsäure, die Essigsäure und katalytische Mengen an starker Säure enthält, in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und säurebindenden Mitteln dadurch gekennzeichnet, daß die 40 starke Säure vor der Epoxidierung mit Peressigsäure mit einer mindestens äquivalenten Menge einer Base gebunden wird und während der Epoxidierung 0,4 bis 0,8 val säurebindende Mittel pro Mol Gesamtsäure an Peressigsäure und Essigsäure vorliegen.

Vorzugsweise werden zur Epoxidierung Lösungen der Peressigsäure in Essigsäure, die katalytische Mengen an starken Säuren enthalten, wie technische Peressigsäure, verwendet. Peressigsäure wird durch Umsetzung von Essigsäure mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von katalytischen Mengen an starker Säure hergestellt. Technische Peressigsäure stellt daher ein Gemisch aus Peressigsäure, Essigsäure, Wasserstoffperoxid, Wasser und 50 starke Säure dar. Als starke Säure wird vorzugsweise Schwefelsäure verwendet, die in Mengen von vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% vorliegt. Bevorzugt enthält die technische Peressigsäure ca. 40 Gew.-% Peressigsäure und ca. 45 Gew.-% Essigsäure, wie sie aus den Vorprodukten in industriell verfügbaren Konzentrationen anfällt.

Beispiele für Basen, die zur Neutralisierung der starken Säure vor der Epoxidierung eingesetzt werden, sind Alkali- und Erdalkalisalze der Essigsäure, Alkali- und Erdalkalicarbonate, Alkali- und Erdkalihydrogencarbonate, Alkali- und Erdkalihydroxide. Bevorzugt wird Natriumacetat bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Die Zugabe der Base erfolgt vorzugsweise in fester Form. Es können aber auch wäßrige oder 55 konzentriert wäßrige Lösungen der Base eingesetzt werden. Bevorzugt werden 1 bis 2 Gew.-% Natriumacetat zugegeben.

Die gepufferte Peressigsäure wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1,1 bis 60 1,5 val Peressigsäure pro val zu epoxidierender Doppelbindung eingesetzt.

Als säurebindende Mittel zur Neutralisierung der Essigsäure während der Epoxidierung werden vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalicarbonate oder Alkali- oder Erdkalihydrogencarbonate eingesetzt. Bevorzugt wird Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt. Die Zugabe des säurebindenden Mittels erfolgt vorzugsweise in fester Form.

65 Vorzugsweise wird das säurebindende Mittel in solchen Mengen zugegeben, daß das Reaktionsgemisch während der Epoxidierung einen pH-Wert von 4 bis 7 aufweist. Bevorzugt wird das säurebindende Mittel in solchen Mengen zugegeben, daß 0,6 bis 0,7 val säurebindendes Mittel pro Mol Gesamtsäure an Peressigsäure und Essigsäure vorliegen.

Als organische Lösungsmittel werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol oder Benzol, oder Chlorkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Trichlorethylen oder 1,1,1-Trichlorethan verwendet. Organisches Lösungsmittel wird vorzugsweise in Mengen von 80 bis 160 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Epoxidierung eingesetzten Organosiliciumverbindung, eingesetzt.

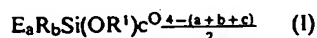
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise die umzusetzende Organosiliciumverbindung, gelöst in organischem Lösungsmittel, vorgelegt, das säurebindende Mittel zugegeben, das Gemisch kräftig gerührt und die gepufferte Peressigsäure zudosiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 0°C bis 70°C, bevorzugt 20°C bis 50°C, und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden.

Die Reaktionszeit beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise 2 bis 24 Stunden.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird vorzugsweise soviel Wasser zugegeben, wie notwendig ist, um die anorganischen Salze zu lösen. Die Salze, wie auch Essigsäure, werden also vorzugsweise wäbrig ausgewaschen und durch Phasentrennung entfernt. Vorzugsweise wird anschließend mit wäbriger Lösung von anorganischer Base, wie Natriumhydrogencarbonat, gewaschen, um letzte Säurespuren zu entfernen. Das organische Lösungsmittel wird vorzugsweise destillativ entfernt. Dabei können wasserhaltige Lösungen vorteilhaft im gleichen Verfahrensschritt azeotrop getrocknet werden. Trübungen, durch anorganische Salze verursacht, werden gegebenenfalls durch Filtration beseitigt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise als Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, solche der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten, E gleiche oder verschiedene, einwertige SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest bedeuten,

a 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0

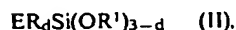
b 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

c 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

und die Summe a + b + c ≤ 4, durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist, hergestellt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Organosiliciumverbindungen sind bevorzugt Silane oder Organo(poly)siloxane.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders bevorzugt als Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, Silane der allgemeinen Formel



wobei R, R<sup>1</sup> und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben, und d 0, 1 oder 2 ist, oder Organo(poly)siloxane der allgemeinen Formel



wobei

R und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

e 0 oder 1,

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

hergestellt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Organosiliciumverbindungen besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 4 bis 10 000 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C, bevorzugt 4 bis 2000 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C.

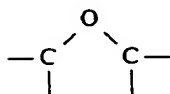
Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Alkylreste R<sup>1</sup> sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl- und

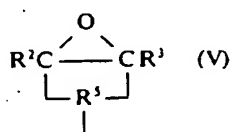
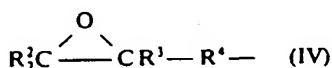
tert.-Butylrest. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Alkylreste  $R^1$ , die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Die Reste E mit mindestens einer Epoxygruppe, also einer Epoxygruppe der Formel

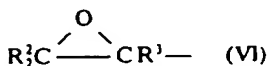


sind vorzugsweise nur aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Epoxysauerstoffatomen gegebenenfalls neben Ethersauerstoff- oder Carbonylsauerstoffatomen oder neben Ethersauerstoff- und Carbonylsauerstoffatomen aufgebaut.

Die Reste E sind bevorzugt solche der Formel



oder



wobei  $R^2$  gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

$R^3$  ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

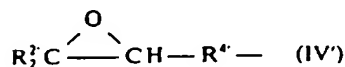
$R^4$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom und/oder durch mindestens eine Carbonylgruppe substituiert sein kann, und

$R^5$  einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest gelten im vollen Umfang für Kohlenwasserstoffreste  $R^2$  und  $R^3$  mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest. Vorzugsweise sind die Kohlenwasserstoffreste  $R^2$  und  $R^3$  Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest.

Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste  $R^4$  sind lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, wie der Methylen-, Ethylen-, Butylen- und Octylenrest; Cycloalkylenreste, wie der Ethylencyclohexylenrest; und Arylenreste, wie der Phenyl-, Xylylen- und Tolylenrest.

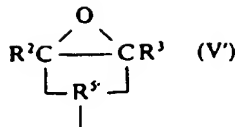
Beispiele für Reste E der Formel IV sind der 2,3-Epoxy-3-methyl-butylrest, 6,7-Epoxy-7-methyl-octylrest, 3,4-Epoxypentylrest, 4,5-Epoxyhexylrest, 3,4-Epoxy-2,3-dimethyl-butylrest, 6,7-Epoxyoctylrest und 4,5-Epoxy-4,5-dimethyl-hexylrest, wobei bevorzugte Beispiele trialkylsubstituierte Epoxygruppen  $E^1$  der Formel



sind, worin  $R^2$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, bevorzugt einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, und  $R^4$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, bevorzugt einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, bedeutet.

Beispiele für Epoxygruppen  $E^1$  sind der 2,3-Epoxy-3-methylbutylrest und der 6,7-Epoxy-7-methyl-octylrest, wobei der 6,7-Epoxy-7-methyl-octylrest bevorzugt ist. Besonders bevorzugt sind Disiloxane mit 6,7-Epoxy-7-methyl-octylresten.

Reste E der Formel V sind vorzugsweise Epoxygruppen enthaltende cyclische, bicyclische oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei Epoxygruppen enthaltende bicyclische oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste  $E^2$  der Formel



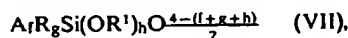
bevorzugt sind, worin  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  $\text{R}^5$  einen dreiwertigen cyclischen oder bicyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß das Siliciumatom direkt an das Ringsystem gebunden ist.

Beispiele für Reste E der Formel V sind Epoxygruppen enthaltende Cycloalkylreste, wie der 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethylrest und der 5,6,9,10-Diepoxydodecylrest; und Epoxygruppen enthaltende bicyclische oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste, wie der 2-(5,6-Epoxybornan-2-yl)ethylrest, der 5,6-Epoxybornan-2-ylrest und der 3,4-Epoxytricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-8(9)-ylrest (das Ringsystem kann dabei über das C<sub>8</sub>- oder das C<sub>9</sub>-Atom an das Siliciumatom gebunden sein.)

Ein bevorzugtes Beispiel für den Rest E der Formel V ist der 5,6-Epoxybornan-2-ylrest und der 3,4-Epoxytricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-8(9)-ylrest. Besonders bevorzugt sind Disiloxane mit 5,6-Epoxybornan-2-ylresten oder 3,4-Epoxytricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-8(9)-ylresten.

Beispiele für Reste E der Formel VI sind der 1,2-Epoxy-2-propylrest, 1,2-Epoxybutylrest, 1,2-Epoxy-2-methylpropylrest und 2,3-Epoxy-3-methyl-2-butylrest.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise als Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, solche der allgemeinen Formel



wobei R und  $\text{R}^1$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

A gleiche oder verschiedene, einwertige SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bedeuten,

f 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0,

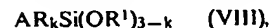
g 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0 bis 3,

h 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0 bis 3

und die Summe  $a + b + c \leq 4$ , durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist, eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt als Organosiliciumverbindungen Silane oder Organo(poly)siloxane eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders bevorzugt als Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, Silane der allgemeinen Formel



wobei R,  $\text{R}^1$  und A die oben dafür angegebene Bedeutung haben und k 0, 1 oder 2 ist, oder Organo(poly)siloxane der allgemeinen Formel



wobei R und A die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

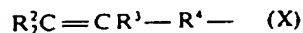
1 0 oder 1,

a 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

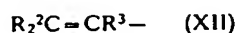
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

eingesetzt.

Die Reste A sind bevorzugt solche der Formel



oder



wobei  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für Reste A der Formel X sind trialkylsubstituierte Doppelbindung enthaltende Reste, wie der

3-Methyl-2-butenylrest und der 7-Methyl-6-octenylrest; dialkylsubstituierte Doppelbindungen enthaltende Reste, wie der 3-Pentenylrest und der 2,3-Dimethyl-3-butenylrest; und endständige Doppelbindung enthaltende Reste, wie der 5-Hexenylrest und der 9-Decenylrest.

Beispiele für Reste A der Formel XI sind Doppelbindungen enthaltende cyclische, bicyclische und tricyclische Kohlenwasserstoffreste, wie Cyclohexenylethylreste und Norbornenylreste.

Beispiele für Reste A der Formel XII sind der Propen-2-ylrest, der 1-Butenylrest und der 2-Methyl-1-propenylrest.

Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Epoxidierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hat sich gezeigt, daß trialkylsubstituierte Doppelbindungen schneller als dialkylsubstituierte Doppelbindungen und diese wiederum schneller als endständige Doppelbindungen epoxidiert werden. Weiterhin hat sich gezeigt, daß bei gleichem olefinischen Rest A Silane oder Disiloxane schneller reagieren als Organo(poly)siloxane, aber Epoxygruppen aufweisende Organo(poly)siloxane trotzdem in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Die Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, werden hergestellt durch Anlagerung von Dienen an Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren, wie Platinverbindungen oder Platinkomplexen. Da bei der Hydrosilylierung  $\alpha$ -Olefine leichter reagieren als cyclische bzw. dialkyl- oder trialkylsubstituierte Olefine, erfolgt die Hydrosilylierung mit der gewünschten Selektivität. Vinylcyclohexen wird also an der exocyclischen Doppelbindung hydrosilyliert, während die übrige bleibende cyclische Doppelbindung gut mit Peressigsäure reagiert. Bei 7-Methyl-1,6-octadien wird glatte Hydrosilylierung an der endständigen Doppelbindung (1-Stellung) und eine sehr schnelle Epoxidierung an der trialkylsubstituierten Doppelbindung (6-Stellung) erzielt.

Aus den bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, die Alkoxygruppen enthalten, können durch Kondensation höhere Polymere hergestellt werden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, Epoxygruppen aufweisenden Organo(poly)siloxane können mit Organopolysiloxanen equilibriert werden.

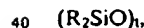
Als Organopolysiloxane, mit denen die Epoxygruppen aufweisenden Organopolysiloxane equilibriert werden können, werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und s eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, cyclischen Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist, und Mischpolymerisate aus Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, eingesetzt.

Das Mengenverhältnis des bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxans und Epoxygruppen aufweisenden Organo(poly)siloxans wird lediglich durch den gewünschten Anteil der Epoxygruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Organopolysiloxanen und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Bei dem gegebenenfalls durchgeführten Equilibrieren werden vorzugsweise basische Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumhydroxid. Bevorzugt ist Tetramethylammoniumhydroxid. Basische Katalysatoren werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000 Gew.-ppm (= Teile je Million), bevorzugt 200 bis 1000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organopolysiloxane, verwendet.

Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird gegebenenfalls in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organopolysiloxane, in mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, Epoxygruppen aufweisenden Organo(poly)siloxane können zur Imprägnierung von Fasern, also zur Textilausrüstung, verwendet werden und sind kationisch polymerisierbar.

## Beispiel 1

175 g (0,50 Mol) des Additionsprodukts aus einem Mol 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und zwei Mol 4-Vinylcyclohexen, 1,3-Bis(2-(3-Cyclohexenyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, werden in 450 g Trichlorethylen gelöst und es werden 168 g Natriumcarbonat zugesetzt. Zu dem Gemisch werden unter Kühlung innerhalb von einer Stunde 240 g technische Peressigsäure (entsprechend 19,2 g Aktivsauerstoff), in der kurz vor der Zugabe 4 g Natriumacetat gelöst wurden, zugetropft und das Reaktionsgemisch wird für weitere 6 Stunden auf 35°C bis 40°C erwärmt. Die nicht gelösten Salze werden in 300 ml Wasser gelöst und die Wasserphase wird abgetrennt. Die Epoxidlösung wird zweimal mit je 100 ml verdünnter (ca. 2%iger) Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann bei 100°C und 1020 hPa (abs.) und anschließend bei 100°C und 5 hPa (abs.) einkonzentriert. Es werden 187 g (98% der Theorie) eines farblosen Öls mit einer Viskosität von  $38 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C erhalten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produkts 1,3-Bis(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan ergibt einen Epoxidgehalt von über 96%, bezogen auf die eingesetzte olefinische Doppelbindung. Das Produkt hat ein Epoxidequivalentgewicht von 197.

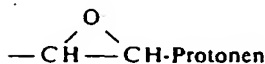
## Beispiel 2

Zu einem Gemisch aus 95,5 g (0,25 Mol) 1,3-Bis(7-methyl-6-octenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, das durch Addition von 7-Methyl-1,6-octadien an 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan hergestellt wurde, 200 g Toluol und 84 g Natriumhydrogencarbonat werden unter Rühren und Kühlung bei 25°C bis 30°C innerhalb einer Stunde 122 g technische Peressigsäure (entsprechend 9,6 g Aktivsauerstoff), die 1,67 Gew.-% Natriumacetat enthält, zugetropft. Es wird bei gleicher Temperatur weitere 4 Stunden gerührt. Die nicht gelösten Salze werden in 150 ml Wasser gelöst und die Wasserphase wird abgetrennt. Die Toluollösung wird zweimal mit je 50 ml verdünnter (ca. 2%iger) Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Das Toluol wird abdestilliert und von dem Rückstand werden bei 80°C und 5 hPa (abs.) die Lösungsmittelreste destillativ entfernt. Es werden 103 g (99% der Theorie) einer klaren, farblosen Flüssigkeit mit einer Viskosität von  $13 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C erhalten. Das Produkt, 1,3-Bis(6,7-epoxy-7-methyloctyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, enthält gemäß dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weniger als 1% der eingesetzten Doppelbindungs menge. Das Produkt hat ein Epoxidequivalentgewicht von 209.

## Beispiel 3

215 g eines Organopolysiloxans aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und 2-(3-Cyclohexenyl)ethyl-methylsiloxaneinheiten mit einer Jodzahl (= Zahl, die angibt, wieviel g Jod von 100 g Substanz gebunden werden) von 59 und einer Viskosität von  $220 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C werden mit 200 ml Toluol und 84 g Natriumcarbonat gemischt. Zu dem Gemisch werden unter Rühren bei 35°C bis 40°C innerhalb einer Stunde 122 g technische Peressigsäure (entsprechend 9,6 g Aktivsauerstoff), die 1,67 Gew.-% Natriumacetat enthält, zugetropft.

Das Gemisch wird weitere 18 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dann mit 150 ml Wasser gewaschen. Nach Abtrennen der wäßrigen Salzlösung wird mit 50 ml verdünnter (ca. 2%iger) Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, das Wasser wird aus der Toluolphase azeotrop ausgekreist und die Lösung bei 80°C und 5 hPa (abs.) einkonzentriert. Es werden 218 g eines farblosen Öls mit einer Viskosität von  $700 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C und einer Hydroxylzahl von 0,15 erhalten. Der Vergleich der Signale von restlichen  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Protonen bei 5,6 ppm mit entstandenen



bei 3,1 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt einen Umsatz von ca. 80% der Theorie. Das Produkt, ein Organopolysiloxan aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl-methylsiloxaneinheiten, hat ein Epoxidequivalentgewicht von 580.

## Beispiel 4

Die Arbeitsweise von Beispiel 2 wird wiederholt mit der Abänderung, daß 70,0 g (0,25 Mol) des 96,5%igen (3,5% Stereoisomere) 1,3-Bis(3-methyl-2-butenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxans mit allylischer  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung anstelle von 95,5 g (0,25 Mol) 1,3-Bis(7-methyl-6-octenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan eingesetzt werden. Es werden 74,5 g 1,3-Bis(2,3-epoxy-3-methylbutyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als farblose, klare Flüssigkeit mit einer Viskosität von  $4,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C erhalten. Gemäß dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum haben sich 94% der olefinischen Doppelbindungen zum Epoxid umgesetzt. Produkte entsprechend einer sauren hydrolytischen Ringöffnung oder eine Abspaltung von allylischen Seitenketten wurden nicht beobachtet. Das Produkt hat ein Epoxidequivalentgewicht von 162.

## Beispiel 5

64 g (0,20 Mol) 1,3-Bis(5-norbornen-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, das durch Addition von Norbornadien an 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan hergestellt wurde, werden mit 150 g Toluol und 84 g Natriumhydrogencarbonat gemischt. Zu dem Gemisch werden unter Rühren bei 30°C innerhalb einer Stunde 122 g technische Peressigsäure (entsprechend 9,6 g Aktivsauerstoff), die 1,67 Gew.-% Natriumacetat enthält, zugetropft. Es wird weitere

6 Stunden bei 30°C gerührt. Die nicht gelösten Salze werden in 150 ml Wasser gelöst und die Wasserphase wird abgetrennt. Die Toluollösung wird zweimal mit je 50 ml verdünnter (ca. 2%iger) Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Das Toluol wird bei 80°C und 5 hPa (abs.) destillativ entfernt. Es werden 66 g 1,3-Bis(5,6-epoxynorbornan-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als farbloses Öl mit einer Viskosität von  $104 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist keine olefinischen Protonen (Nachweisgrenze ca. 1%) auf. Das Produkt hat ein Epoxidequivalentgewicht von 176.

#### Beispiel 6

Die Arbeitsweise von Beispiel 2 wird wiederholt mit der Abänderung, daß 144 g (0,50 Mol) 7-Methyl-6-octenyltriethoxysilan anstelle von 95,5 g (0,25 Mol) 1,3-Bis(7-Methyl-6-octenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan eingesetzt werden. Es werden 125 g 6,7-Epoxy-7-methyloctyltriethoxysilan, das eine Viskosität von  $4 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C besitzt, erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt einen Umsatz von mehr als 95%, wobei die Ethoxygruppen am Silan erhalten bleiben. Das Silan hat ein Epoxidequivalentgewicht von 316.

#### Beispiel 7

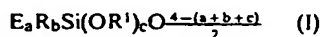
99 g (0,25 Mol) 1,3-Bis(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit einem Epoxidequivalentgewicht von 197, dessen Herstellung in Beispiel 1 beschrieben ist, werden zusammen mit 962 g (13/5 Mol) Decamethylcyclopentasiloxan unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Zu der Mischung werden dann 3,9 ml einer 25%igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol zugegeben. Es wird 3 Stunden bei 80°C gerührt und dann zur Desaktivierung des Katalysators eine Stunde bei 150°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden anschließend bei 150°C und 5 hPa (abs.) destillativ entfernt und der Rückstand filtriert. Es wird ein klares, farbloses Öl mit einer Viskosität von  $120 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C und einen Epoxidequivalentgewicht von 2000 erhalten.

#### Beispiel 8

69 g des Organopolysiloxans aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl-methylsiloxaneinheiten mit einem Epoxidequivalentgewicht von 580, dessen Herstellung in Beispiel 3 beschrieben ist, werden mit 500 g (6,8/5 Mol) Decamethylcyclopentasiloxan gemischt und die Mischung wird unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Zu der Mischung werden bei 80°C 2,1 ml einer 25%igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol gegeben und die Mischung wird bei 110°C 3 Stunden gerührt. Dann werden erneut 1,0 ml einer 25%igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol zugegeben und es wird 3 Stunden bei 110°C gerührt. Zur Desaktivierung des Katalysators wird die Reaktionsmischung anschließend eine Stunde bei 150°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 150°C und 5 hPa (abs.) destillativ entfernt und der Rückstand filtriert. Es wird ein klares, farbloses Öl mit einer Viskosität von  $100 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C und einem Epoxidequivalentgewicht von 3840 erhalten.

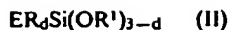
#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, durch Epoxidierung von Organosiliciumverbindungen, die SiCgebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, mit Peressigsäure, die Essigsäure und katalytische Mengen an starker Säure enthält, in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und säurebindenden Mitteln dadurch gekennzeichnet, daß die starke Säure vor der Epoxidierung mit Peressigsäure mit einer mindestens äquivalenten Menge einer Base gebunden wird und während der Epoxidierung 0,4 bis 0,8 val säurebindende Mittel pro Mol Gesamtsäure an Peressigsäure und Essigsäure vorliegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, solche der allgemeinen Formel



- sind, wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,  
 $\text{R}^1$  gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,  
 E gleiche oder verschiedene, einwertige SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest bedeuten,  
 a 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0  
 b 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0  
 c 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0  
 und die Summe  $a + b + c < 4$ , durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiliciumverbindungen, die SiCgebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, Silane der allgemeinen Formel





sind, wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,

E ein einwertiger SiC-gebundener organischer Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest und d 0, 1 oder 2 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



sind, wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,

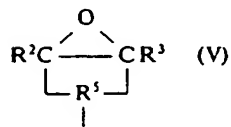
E gleiche oder verschiedene, einwertige SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest bedeuten,

e 0 oder 1,

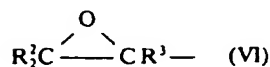
m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß E ein Rest der Formel



oder



ist, wobei R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R<sup>4</sup> einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom und/oder durch mindestens eine Carbonylgruppe substituiert sein kann und

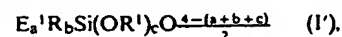
R<sup>5</sup> einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als säurebindende Mittel Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Chlorkohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltenen Organopolysiloxane, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, mit Organopolysiloxanen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert werden.

9. Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,  
E<sup>1</sup> ein SiC-gebundener Rest mit einer trialkylsubstituierten Epoxygruppe der Formel



bedeutet, worin R<sup>2'</sup> einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest und R<sup>4'</sup> einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

a 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0

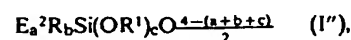
b 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

c 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

und die Summe a + b + c ≤ 4, durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist.

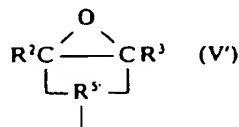
10. Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß E<sup>1</sup> ein 6,7-Epoxy-7-methyloctylrest ist.

11. Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,  
E<sup>2</sup> einen SiC-gebundenen Rest der Formel



bedeutet, worin R<sup>2</sup> einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R<sup>3</sup> einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann und

R<sup>5'</sup> einen dreiwertigen cyclischen oder bicyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß das Siliciumatom direkt an das Ringsystem gebunden ist,

a 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0

b 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

c 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

und die Summe a + b + c ≤ 4, durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist.

12. Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie Disiloxane der allgemeinen Formel



sind, wobei E<sup>2</sup> ein 5,6-Epoxybornan-2-ylrest oder ein 3,4-Epoxytricyclo(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)decan-8(9)-ylrest bedeutet und R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten.